

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface treatment approach of the alumimium nitride ceramics characterized by performing oxidation treatment and forming an aluminum oxide in a front face after dissolving an alumimium nitride front face and forming a mesh-like grain boundary slot by chemical corrosion.

[Claim 2] The surface treatment approach of the alumimium nitride ceramics characterized by covering a substrate front face with an oxide by applying and calcinating a metal alkoxide further after performing surface treatment of claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention offers the surface treatment approach for improving the metallizing nature of nitride ceramics about the nitride ceramics which use aluminum nitride (AlN) as a principal component used for a ceramic package or a hybrid IC.

[0002]

[Description of the Prior Art] The alumina (aluminum 2O3) has been conventionally used for the ceramic substrate for a ceramic package or hybrid integrated circuits (hybrid IC).

[0003] High integration and high power-ization progress, high temperature conductivity is required from a ceramic substrate, and IC carried in a ceramic substrate is AlN. The nitride ceramics of a system are beginning to be used.

[0004] AlN The ceramics is aluminum 2O3. Since it has one about 10 times the thermal conductivity of the ceramics and has still higher resistivity, insulation, and a low coefficient of thermal expansion, it is expected as a ceramic package or a ceramic substrate for hybrid ICs.

[0005] in order to apply these ceramics to a ceramic package or the substrate for hybrid ICs -- a conductor -- a circuit is formed on a substrate. The thick-film technique is mainly used for metallizing which forms this circuit.

[0006] a thick-film technique carries out printing spreading of what was distributed in the organic substance and made the metallic conductor particle and the oxide particle the shape of a paste by screen-stencil at the shape of a circuit at a ceramic substrate, and calcinates after that -- a conductor -- it is the approach of forming a circuit.

[0007] for example, aluminum 2O3 a ceramic substrate -- copper (Cu) -- a conductor -- the approach of forming a circuit is as follows.

[0008] It is aluminum 2O3 by screen-stencil about the paste which distributed Cu powder and the oxide glass powder which uses lead oxide (PbO), boron oxide (B-2 O3), and silicon oxide (SiO2) as a principal component in the organic substance which uses ethyl cellulose as a principal component. It prints and applies to a ceramic substrate.

[0009] About this substrate, it is the oxygen dark frequency of 10 ppm first. It processes by 200 in nitrogen gas air current - 300 **, and combustion removal of the organic substance is carried out.

[0010] It is the oxygen dark frequency ppm in succession. While processing by 800 in nitrogen gas air current made into below - 900 ** and making Cu sinter, melting of the

oxide glass is carried out, and they are Cu and aluminum 2O₃. The ceramics is combined. This oxide is aluminum 2O₃. A ceramic substrate is good, it gets wet, and good adhesion with a metallic conductor and a ceramic substrate is obtained.

[0011] However, it is AlN about this technique. When it applies to a system nitride-ceramics substrate as it is, high adhesion reinforcement is not obtained. Then, this AlN As opposed to a system nitride-ceramics substrate, it is Provisional Publication No. 61-84037. It is aluminum 2O₃ to a front face by oxidation treatment so that it may see. The approach of forming is indicated.

[0012] Moreover, at Provisional Publication No. 62-224952, it is AlN. The approach of carrying out honing of the front face of a substrate to 2-20-micrometer surface roughness, and raising adhesion reinforcement is indicated. Furthermore at Provisional Publication No. 62-297286, it is AlN. The approach of forming covering of silicon oxide in a system nitride-ceramics substrate front face is indicated.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the AlN system nitride-ceramics substrate front face of only having performed oxidation treatment is aluminum 2O₃. The front faces of a ceramic substrate differ also systematically and in presentation, and are aluminum 2O₃ with conventional thick film paste. The adhesion reinforcement which is equal to a ceramic substrate is not obtained.

[0014] because, oxidation treatment -- AlN aluminum 2O₃ formed in a system nitride-ceramics substrate front face a layer -- AlN except that the sintering acid added for sintering exists in the grain boundary triple point -- a presentation ---like -- almost -- aluminum 2O₃ from -- although it is the becoming layer -- comparing -- aluminum 2O₃ a ceramic substrate -- sintering acid -- a vitreous state -- aluminum 2O₃ the organization which exists in the grain boundary between particles -- ***** -- it is.

[0015] aluminum 2O₃ Since the glass which exists in this grain boundary has contributed greatly, the adhesion of a thick film to a ceramic substrate is AlN of only oxidation treatment. With a system nitride-ceramics substrate, it is aluminum 2O₃. Adhesion reinforcement like a ceramic substrate is not obtained.

[0016] AlN The approach of forming covering of silicon oxide in a system nitride-ceramics substrate tends to make a glass layer on a front face, and it is going to make it stick it to it with the oxide in thick film paste.

[0017] However, AlN The organization which SiO₂ combined with the front face in the shape of film is above-mentioned aluminum 2O₃ too. It differs from the ceramic organization.

[0018] aluminum 2O₃ It depends for the adhesion reinforcement obtained with a ceramic substrate not only on the chemical bonding strength of oxides but on having become the organization which anchored to the grain boundary effectively at the oxide in thick film paste reacting to the grain boundary glass of a substrate, and mutual, and mechanical bonding strength having arisen.

[0019] AlN The oxide stuck after the organization which SiO₂ combined with the front face in the shape of film does not anchor to the grain boundary of a substrate, and sufficient reinforcement is not obtained. Moreover, it is AlN during baking. There is danger of film exfoliation and it is inferior also to the dependability of adhesion with the differential

thermal expansion with the shape 2 of film SiO.

[0020] Moreover, the surface roughening method by machining like honing has bad productivity, and that of the surface state is not enough to acquire an anchor effect. [of productivity] Furthermore, it is AlN only by surface roughening. As for the oxide in thick film paste, adhesion sufficient as mentioned above is not obtained.

[0021] Then, this invention is AlN. About the front face of system nitride ceramics, it is aluminum 2O3 systematically and in presentation. It is going to raise the adhesion reinforcement of a thick film by carrying out to the ceramics mostly at status idem.

[0022]

[Means for Solving the Problem] AlN It is aluminum 2O3 about the front face of system nitride ceramics. In order to make it the same organization as the ceramics, and a presentation, in this invention, surface treatment of two processes thru/or three processes is performed. aluminum 2O3 The ceramics is aluminum 2O3 as mentioned above. It consists of an organization where oxide glass exists in a particle and its grain boundary, and oxide glass consists of a magnesium oxide, silicon oxide, a calcium oxide, etc.

[0023] On the other hand, it is AlN. System nitride ceramics are AlN. A particle carries out direct sintering, it suits, and the added sintering acid has the organization which exists in the grain boundary triple point, and the oxide of an yttrium or calcium and carbide are used for the sintering acid.

[0024] AlN It is aluminum 2O3 to system nitride ceramics. In order to make a grain boundary organization like the ceramics, at this invention, it is surface chemical corrosion, for example, AlN, to the beginning. The grain boundary of a sintered compact is chemically etched with an alkali solution.

[0025] AlN It dissolves easily with alkali, for example, a sodium-hydroxide solution. It is easy to dissolve especially a grain boundary. This is AlN. A special feature is used and it is aluminum 2O3 with the same approach. It is difficult to make it corrode.

[0026] Therefore, the corrosion treatment of this invention is performed beforehand [of the scaling processing in a back process]. It is AlN by this processing. The front face of system nitride ceramics is drawing 4 (b) mentioned later. It becomes the network structure by which the clearance was made in the grain boundary as shown.

[0027] As the surface roughening approach, although honing and approaches, such as carrying out grinding mechanically, can be considered, it is aluminum 2O3. In order to obtain a grain boundary organization like the ceramics, it is required for a grain boundary to make a slot alternatively.

[0028] The front face obtained by the chemical corrosion approach by this invention has structure with the slot which became entangled very finely to the order of ceramic particle diameter. It is difficult to realize this by machining, and this surface preparation can be realized very simply and effectively on industrial level.

[0029] Moreover, the corrosion channel depth is AlN. About 1 to 2 times of particle diameter are desirable. If the effectiveness of the grain boundary oxide made from next processing as it is less than [it] becomes less enough and becomes the depth beyond it, it will become the failure of heat conduction.

[0030] Scaling processing is performed to the second following this intergranular corrosion. aluminum 2O3 which has a grain boundary gap in this process A layer is formed in a front

face. Layer extent into which the grain boundary was etched, or extent slightly thicker than it of the thickness of an oxidizing zone is desirable.

[0031] aluminum 2O3 it not only becomes the failure of heat conduction, but generated when next oxide glass and sufficient association were not obtained as it is oxidation weaker than this, and oxidation beyond this was performed A layer and AlN It is because the boundary becomes weak and it may exfoliate by the differential thermal expansion of a substrate.

[0032] AlN which passed through a series of above-mentioned processes When thick-film metallizing is performed to system nitride ceramics, the oxide in thick film paste flows in the grain boundary gap which fused and was made by the substrate front face, induces an anchor effect, and is aluminum 2O3 further. It will join together chemically. This metallizing organization is aluminum 2O3. Since it becomes the same as the thing to a ceramic substrate, high adhesion reinforcement is obtained.

[0033] Although adhesion sufficient at two above-mentioned processes is acquired, more reliable metallizing is performed by performing the third process further. That is, it is AlN by this process. It is aluminum 2O3 to system nitride ceramics. The same organization as the ceramics is realized.

[0034] AlN by which above-mentioned surface treatment was made first A metal alkoxide is applied to system nitride ceramics, and a grain boundary gap is made to fill them up. A metal alkoxide is aluminum 2O3. It is desirable that the metal component of the oxide in ceramic sintering acid or thick film paste is included.

[0035] For example, it is silicon, boron, aluminum, magnesium, calcium, lead, titanium, etc., and even if the metals (silicon, boron, etc.) which can serve as a glass forming oxide are independent, other metals can use the metal alkoxide compounded with the metal which can serve as a glass forming oxide.

[0036] Dehydration-condense, it is made to crystallize and vitrify continuously by heating oxidation treatment, and the metal alkoxide with which the grain boundary gap was filled up is AlN. aluminum 2O3 of a system nitride-ceramics front face It is made to react. The coverage of a metal alkoxide has desirable extent filled up with a grain boundary as an oxide.

[0037] Moreover, if it is the approach of filling up a grain boundary with an oxide, it is not specified as using a metal alkoxide, but since invasion to a grain boundary and formation of a thin film were easy when various experiments were conducted, it became clear that a metal alkoxide is the optimal.

[0038] It is AlN by the above 3 process surface treatment. It is aluminum 2O3 to a system nitride-ceramics front face. The same organization as the ceramics is embodied and it is aluminum 2O3. Metallizing nature equivalent to the ceramics is obtained.

[0039]

[Example] The example of this invention is explained based on a drawing.

[0040] Drawing 1 (a) AlN by this invention The metallizing structure of system nitride ceramics is shown. Nitride ceramics 1 have the surface treatment layer 2, and the metallized layer which consists of a metal layer 4 and an oxide layer 3 on it is built.

[0041] A metallized layer and nitride ceramics are respectively combined firmly through an oxide layer and a surface treatment layer. Drawing 1 (b) (c) The detail of the surface

treatment organization by this invention and connective tissue with a metallized layer is shown typically.

[0042] The oxidizing zone 13 which consists of an aluminum oxide (aluminum 2O3) 12 with which the nitride ceramics 1 which consist of a sintered compact of aluminum nitride (AlN) 11 have the corrosion slot 14 in a front face is built by this invention.

[0043] The metal layer 4 is combined with nitride ceramics 1 because the oxide 3 under paste permeates the corrosion slot 14 and combines with aluminum 2O3 12.

[0044] Furthermore, it is drawing 1 (c). The surface organization in which the oxide 15 was formed in the corrosion slot 14 of spreading of a metal alkoxide and oxidation treatment as shown is aluminum 2O3. It can become the same organization as the ceramics, and can be made to stick firmly with the oxide 3 under paste.

[0045] An example of the conventional metallizing organization is shown in drawing 2 as an example of a comparison. Drawing 2 (a) AlN The organization which metallizing accomplished to what oxidized the front face of nitride ceramics 1, and (b) are AlN. The silicon oxide coat 24 is formed in the front face of nitride ceramics 1, and the organization which metallizing accomplished on it is shown.

[0046]

[Example 1] AlN used for operation of this invention The ceramics contains 1% of the weight of yttrium oxide (Y2O3) as sintering acid. It is this AlN to drawing 3 . The organization of the ceramics 1 is shown typically. Although yttrium oxide existed in the grain boundary triple point, it was omitted by drawing 3 .

[0047] It was immersed in the aluminum-hydroxide (NaOH) water solution of 1 convention of this ceramics for 60 minutes at the room temperature, and the corrosion dissolution of the front face was carried out. the organization which has a grain boundary gap (corrosion slot 14) as the cross section of the ceramics after corrosion is shown in drawing 4 -- becoming -- the front face -- a grain boundary and a part -- it had become the mesh slot structure where the AlN grain was corroded. AlN The depth of the corrosion slot 14 of the grain 11 was about 5 micrometers of surface particle-size extent in about 5 micrometers or less.

[0048] Subsequently, aluminum 2O3 with a grain boundary gap as performed oxidation treatment for 60 minutes to this ceramics at 1200 degrees C and shown in drawing 5 The front face which consists of a grain 12 was made to form. The thickness of an oxidizing zone 13 was about 5 micrometers of surface particle-size extent.

[0049] Copper conductive paste was printed to this ceramics by 2mm** pattern, and metallizing was performed to it in the nitrogen air current for 900 degree-Cx 10 minutes. The copper wire of diameter 0.8 mm was soldered to this copper metallizing with the eutectic pewter, and 90-degree peel test was performed. The adhesion reinforcement of a metallized layer is conventional aluminum 2O3. It was equivalent to the ceramics and was an average of 3kg per 2mm** area.

[0050] AlN homogeneous as an example of a comparison Oxidation treatment for [1200 degree-Cx] 60 minutes was performed to the ceramics, and the same metallizing processing as **** and 90-degree peel test were performed to it. Adhesion reinforcement was an average of 2kg.

[0051]

[Example 2] AlN shown in drawing 5 by which surface treatment was carried out based on the example 1 It was immersed in the metal alkoxide solution which describes the ceramics below for 10 minutes at the room temperature.

[0052] A metal alkoxide solution is silicon alcoholate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) so that it may become about 3 aluminum 2O_3 and 2SiO_2 presentation after oxidation baking. Aluminum alcoholate (aluminum $3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) It is a solution melted into a water-ethyl alcohol solvent.

[0053] It is the ceramics immersed 20 mm/min It pulled out at the rate and oxidation treatment for 1200 degree-Cx 30 minutes was performed. A front face is aluminum 2O_3 made by oxidation as shown in drawing 6 . It became the organization with which the metal alkoxide oxide 15 was filled up between grains 12.

[0054] This metal alkoxide oxide 15 is abbreviation 60wt%aluminum 2O_3 40wt% SiO_2 as a result of analysis. It is glass which consists of a presentation and the ceramic front face was covered with a thickness of about 2-3 micrometers a grain boundary and in the shape of film.

[0055] Copper conductive paste was printed to this ceramics by which surface treatment was carried out by 2mm** pattern, and metallizing was performed to it in the nitrogen air current for 900 degree-Cx 10 minutes. The copper wire of diameter 0.8 mm was soldered to this copper metallizing with the eutectic pewter, and 90-degree peel test was performed. The adhesion reinforcement of a metallized layer was per 2mm** area, and was 4kg or more.

[0056] AlN homogeneous as an example of a comparison The ceramics was immersed in the above-mentioned metal alkoxide solution for 10 minutes at the room temperature. It is this ceramics 20 mm/min After pulling out at a rate, oxidation treatment for 1200 degree-Cx 30 minutes was performed.

[0057] The film-like glass of 2-3-micrometer thickness which changes from the same presentation as **** to a front face generated. The same metallizing processing as **** and 90-degree peel test were performed to this ceramics by which surface treatment was carried out. Adhesion reinforcement was an average of 3-4kg.

[0058]

[Effect of the Invention] It is AlN by this invention. The metallizing nature of system nitride ceramics improves and it is existing aluminum 2O_3 . The metallizing technique and approach which have been used for the ceramics can apply as it is. Therefore, when it uses as a ceramic substrate, the adhesion reinforcement of a thick film or a thin film formed there improves, and the dependability of electronic parts is raised.

[0059] In the first place, the principle is AlN. It is corroding the grain boundary of the front face of system nitride ceramics, and forming an oxide in the gap, and is having raised the chemical bond force over the ceramic substrate of a metallized layer having heightened the mechanical bonding strength over the ceramic substrate of the metallized layer by the anchor effect, and by second forming the oxide film in a front face.

[0060] In this invention, it is characterized by carrying out to formation of an oxide film by spreading of a metal alkoxide, and baking by concomitant use with scaling and it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) The cross-section structure when performing metallizing is shown in ** and the nitride ceramics by which surface treatment was carried out.

(b) The detail organization of surface treatment nitride ceramics and a metallized layer by ** and this invention is shown.

(c) The detail organization of surface treatment nitride ceramics and a metallized layer by ** and this invention is shown.

[Drawing 2] (a) The cross-section structure when performing metallizing is shown in ** and the nitride ceramics by which surface treatment was carried out by the conventional approach.

(b) The detail organization of surface treatment nitride ceramics and a metallized layer by ** and the conventional method is shown.

[Drawing 3] AlN before surface treatment The organization of the ceramics is shown.

[Drawing 4] AlN The organization at the time of making the front face of the ceramics corrode chemically is expressed.

[Drawing 5] AlN It is an organization when making the front face of the ceramics corrode chemically and oxidizing a front face further, and is an example of the surface treatment nitride ceramics by this invention.

[Drawing 6] AlN He is the organization which is made to corrode the front face of the ceramics chemically, oxidizes a front face, shows the organization in which oxide covering by the metal alkoxide was performed further, and is formed of this invention.

[Description of Notations]

1 Nitride Ceramics

2 Surface Treatment Layer

3 It is Oxide During Paste.

4 Metal Layer

5 Metallized Layer

11 AlN Grain

12 Aluminum 2O3 Grain

13 Oxidizing Zone

14 Corrosion Slot

15 Metal Alkoxide Oxide

23 Oxidizing Zone

24 Silicon Oxide Coat

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85869

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 4 B 41/87
35/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M 6971-4G

1 0 4 Q 8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-112177

(22)出願日 平成3年(1991)4月18日

(71)出願人 000006855

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 平井 直樹

堺市築港八幡町1番地 新日本製鐵株式会
社堺製鐵所内

(72)発明者 岡本 晃

堺市築港八幡町1番地 新日本製鐵株式会
社堺製鐵所内

(74)代理人 弁理士 井上 雅生

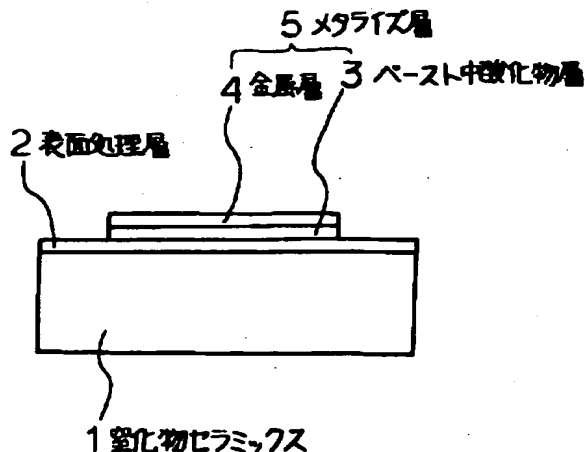
(54)【発明の名称】 窒化アルミニウムセラミックスの表面処理方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 セラミックスパッケージやハイブリッドICに利用される、窒化アルミニウムを主成分とする窒化物セラミックスのメタライズ性をよくするための表面処理方法を提供する。

【構成】 アルカリ溶液による化学的腐食によって窒化アルミニウム表面を溶解し網目状の粒界溝を形成した後、酸化処理を行って表面に酸化アルミニウムを形成する表面処理によってメタライズ密着強度を向上させる。またこの表面処理を施した後、金属アルコキシドを塗布し、焼成することによって基板表面を酸化物で被覆することによって窒化アルミニウムセラミックスのメタライズ密着強度をさらに向上させる。

(a)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学的腐食によって窒化アルミニウム表面を溶解し、網目状の粒界溝を形成した後、酸化処理を行って表面に酸化アルミニウムを形成することを特徴とする窒化アルミニウムセラミックスの表面処理方法。

【請求項2】 請求項1の表面処理を施した後、さらに金属アルコキシドを塗布し、焼成することによって基板表面を酸化物で被覆することを特徴とする窒化アルミニウムセラミックスの表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックスパッケージやハイブリッドICに利用される、窒化アルミニウム(AIN)を主成分とする窒化物セラミックスに関するものであり、窒化物セラミックスのメタライズ性をよくするための表面処理方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来セラミックスパッケージや混成集積回路(ハイブリッドIC)用のセラミックス基板にはアルミナ(Al_2O_3)が用いられてきた。

【0003】セラミックス基板に搭載されるICは高集積化、ハイパワー化が進み、セラミックス基板に対しては高熱伝導性が要求されて、AIN系の窒化物セラミックスが用いられ始めてきている。

【0004】AINセラミックスは Al_2O_3 セラミックスの約10倍の熱伝導率をもち、さらに高い抵抗率、絶縁性、低い熱膨張率を有しているため、セラミックスパッケージやハイブリッドIC用のセラミックス基板として期待されている。

【0005】これらのセラミックスをセラミックスパッケージやハイブリッドIC用基板に適用するために、導体回路が基板上に形成される。この回路を形成するメタライズには主として厚膜技術が用いられている。

【0006】厚膜技術は、金属導体微粒子と酸化物微粒子を有機物中に分散させペースト状にしたものを、スクリーン印刷によってセラミックス基板に回路状に印刷塗布し、その後焼成を行うことで導体回路を形成する方法である。

【0007】例えば Al_2O_3 セラミックス基板に銅(Cu)導体回路を形成する方法は次のようである。

【0008】Cu粉末と、酸化鉛(PbO)、酸化ホウ素(B_2O_3)、酸化ケイ素(SiO_2)を主成分とする酸化物ガラス粉末とを、エチルセルロースを主成分とする有機物中に分散させたペーストを、スクリーン印刷によって Al_2O_3 セラミックス基板に印刷、塗布する。

【0009】この基板を、先ず酸素濃度数+ppmの窒素ガス気流中200～300℃で処理し有機物を燃焼除去する。

【0010】連続して酸素濃度数ppm以下にした窒素ガス気流中800～900℃で処理し、Cuを焼結させると

もに、酸化物ガラスを溶融させ、Cuと Al_2O_3 セラミックスを結合させる。この酸化物は、 Al_2O_3 セラミックス基板とはよく濡れて、金属導体とセラミックス基板との良好な密着が得られている。

【0011】ところがこの技術をAIN系窒化物セラミックス基板にそのまま適用した場合、高い密着強度が得られない。そこでこのAIN系窒化物セラミックス基板に対して、例えば特開昭61-84037に見られるように酸化処理によって表面に Al_2O_3 を形成する方法が開示されている。

【0012】また特開昭62-224952では、AIN基板の表面を2～20μmの表面粗さにホーニング加工して密着強度を上げる方法が開示されている。さらに特開昭62-297286では、AIN系窒化物セラミックス基板表面に酸化ケイ素の被覆を形成する方法が開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら酸化処理を行ったのみのAIN系窒化物セラミックス基板表面は、 Al_2O_3 セラミックス基板の表面とは組織的に、また組成的にも異なり、従来の厚膜ペーストでは、 Al_2O_3 セラミックス基板に匹敵する密着強度が得られない。

【0014】何故なら酸化処理によってAIN系窒化物セラミックス基板表面に形成される Al_2O_3 層は、AINの焼結のために添加された焼結助剤が粒界三重点に存在する以外は、組成的にはほぼ Al_2O_3 のみからなる層であるのに比較して、 Al_2O_3 セラミックス基板は、焼結助剤がガラス状態で Al_2O_3 粒子間粒界に存在する組織をもっている。

【0015】 Al_2O_3 セラミックス基板に対する厚膜の密着は、この粒界に存在するガラスが大きく寄与しているために、酸化処理のみのAIN系窒化物セラミックス基板では、 Al_2O_3 セラミックス基板のような密着強度が得られない。

【0016】AIN系窒化物セラミックス基板に酸化ケイ素の被覆を形成する方法は、表面にガラス層を作って厚膜ペースト中の酸化物と密着させようとするものである。

【0017】しかしながらAIN表面に膜状に SiO_2 が結合した組織は、やはり上述の Al_2O_3 セラミックス組織と異なっている。

【0018】 Al_2O_3 セラミックス基板で得られる密着強度は、酸化物どうしの化学的な結合力のみでなく、厚膜ペースト中の酸化物が基板の粒界ガラスと相互に反応することで効果的に粒界に投錨した組織となり機械的結合力が生じていることにも依存している。

【0019】AIN表面に膜状に SiO_2 が結合した組織の上に密着した酸化物は、基板の粒界に投錨することがなく十分な強度が得られない。また焼成中にAINと膜状 SiO_2 との熱膨張差によって膜剥離の危険性があり密着の信頼性にも劣っている。

10

20

30

40

50

【0020】またホーニング加工のような機械加工による表面粗化法は生産性が悪く、その表面状態は投着効果を得るには十分ではない。さらに表面粗化のみではAlNと厚膜ペースト中の酸化物とは上述のように十分な密着が得られない。

【0021】そこで本発明は、AlN系窒化物セラミックスの表面を、組織的、組成的にAl₂O₃セラミックスとほぼ同一状態にすることによって厚膜の密着強度を向上させようとするものである。

【0022】

【課題を解決するための手段】AlN系窒化物セラミックスの表面をAl₂O₃セラミックスと同じ組織、組成にするために、本発明では二工程ないし三工程の表面処理を行う。Al₂O₃セラミックスは、前述の様にAl₂O₃粒子とその粒界に酸化物ガラスが存在する組織からなり、酸化物ガラスは酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム等からなっている。

【0023】一方AlN系窒化物セラミックスは、AlN粒子が直接焼結しあい、添加された焼結助剤は粒界三重点に存在する組織をもち、その焼結助剤にはイットリウムやカルシウムの酸化物、炭化物が用いられている。

【0024】AlN系窒化物セラミックスにAl₂O₃セラミックスの様な粒界組織を作るために、本発明では最初に表面の化学的腐食、例えばAlN焼結体の粒界をアルカリ溶液で化学的にエッチングする。

【0025】AlNはアルカリ、例えば水酸化ナトリウム溶液で容易に溶解する。特に粒界は溶解し易い。これはAlNの特質を利用するものであり、同様な方法でAl₂O₃を腐食させることは困難である。

【0026】従って本発明の腐食処理は後工程にある表面酸化処理の事前に行っておく。この処理によってAlN系窒化物セラミックスの表面は、後述する図4(b)に示すような粒界に隙間のできた網目構造となる。

【0027】表面粗化方法としては、ホーニング加工や機械的に研削するなどの方法が考えられるが、Al₂O₃セラミックスの様な粒界組織をえるためには、粒界に選択的に溝を作ることが必要である。

【0028】本発明による化学的腐食方法によってえられる表面は、セラミックス粒子径のオーダーで非常に細かく絡み合った溝をもった構造を持つ。これを機械加工で実現することは困難であり、本表面処理は工業的レベルで極めて簡単かつ効果的に実現できる。

【0029】またその腐食溝深さはAlN粒子径の1~2倍程度が好ましい。それ以下であると後の処理で作られる粒界酸化物の効果が十分でなくなるし、それ以上の深さになると熱伝導の障害となる。

【0030】この粒界腐食に続いて、第二に表面酸化処理を行う。この過程で粒界間隙のあるAl₂O₃層が表面に形成される。酸化層の厚みは、粒界のエッチングされた層程度かそれよりわずかに厚い程度が好ましい。

【0031】これより弱い酸化であると後の酸化物ガラスと十分な結合が得られないし、これ以上の酸化を行うと、熱伝導の障害となるばかりでなく、生成したAl₂O₃層とAlN基板の熱膨張差によってその境界が弱くなり剥離する場合がありうるからである。

【0032】上述の一連の工程を経たAlN系窒化物セラミックスに、厚膜メタライズを行うと、厚膜ペースト中の酸化物は熔融して基板表面に作られた粒界間隙に流動して投着効果を生み、さらにAl₂O₃と化学的に結合することになる。このメタライズ組織はAl₂O₃セラミックス基板に対するものと同じとなるために、高い密着強度が得られる。

【0033】上述の二工程で十分な密着性が得られるが、さらに第三の工程を行うことによって、より信頼性のあるメタライズを行う。即ちこの工程によってAlN系窒化物セラミックスにAl₂O₃セラミックスと同じ組織を実現させる。

【0034】先ず上述の表面処理がなされたAlN系窒化物セラミックスに、金属アルコキシドを塗布し、粒界間隙に充填させる。金属アルコキシドは、Al₂O₃セラミックス焼結助剤や厚膜ペースト中の酸化物の金属成分を含むことが好ましい。

【0035】例えばケイ素、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、鉛、チタンなどであり、ガラス形成酸化物となりうる金属(ケイ素、ホウ素など)は単独でも、また他の金属はガラス形成酸化物となりうる金属と複合した金属アルコキシドが使用できる。

【0036】粒界間隙に充填した金属アルコキシドは、加熱酸化処理によって脱水縮合、続いて結晶化、ガラス化させAlN系窒化物セラミックス表面のAl₂O₃と反応させる。金属アルコキシドの塗布量は、酸化物として粒界を充填する程度が好ましい。

【0037】また酸化物を粒界に充填できる方法であれば、金属アルコキシドを用いることに特定されるものではないが、種々の実験を行ったところ粒界への侵入と薄膜の形成が容易であることから金属アルコキシドが最適であることが判明した。

【0038】以上の三工程表面処理によりAlN系窒化物セラミックス表面にAl₂O₃セラミックスと同じ組織が具現され、Al₂O₃セラミックスと同等のメタライズ性が得られる。

【0039】

【実施例】この発明の実施例を図面を基に説明する。

【0040】図1(a)は本発明によるAlN系窒化物セラミックスのメタライズ構造を示す。窒化物セラミックス1は表面処理層2をもち、その上に金属層4と酸化物層3からなるメタライズ層がつくられる。

【0041】メタライズ層と窒化物セラミックスは各々酸化物層と表面処理層を介して強固に結合される。図1(b)、(c)は本発明による表面処理組織と、メタライズ

層との結合組織の詳細を模式的に示したものである。

【0042】窒化アルミニウム (AlN) 11の焼結体からなる窒化物セラミックス1は、表面に腐食溝14のある酸化アルミニウム (Al_2O_3) 12からなる酸化層13が本発明によってつくられる。

【0043】金属層4は、ペースト中の酸化物3が腐食溝14に浸透し Al_2O_3 12と結合することで窒化物セラミックス1と結合する。

【0044】さらに図1(c)に示したように、金属アルコキシドの塗布、酸化処理によって腐食溝14に酸化物15が形成された表面組織は、 Al_2O_3 セラミックスと同様な組織となり、ペースト中の酸化物3と強固に密着させることができる。

【0045】比較例として図2に従来のメタライズ組織の一例を示す。図2(a)は AlN 窒化物セラミックス1の表面を酸化処理したものにメタライズが成された組織、(b)は AlN 窒化物セラミックス1の表面に酸化シリコン被膜24が形成され、その上にメタライズが成された組織を示す。

【0046】

【実施例1】本発明の実施に用いた AlN セラミックスは、焼結助剤として1重量%の酸化イットリウム (Y_2O_3) を含有するものである。図3にこの AlN セラミックス1の組織を模式的に示す。酸化イットリウムは粒界三重点に存在しているのであるが、図3では省略した。

【0047】このセラミックスを、1規定の水酸化アルミニウム (NaOH) 水溶液に室温で60分間浸漬し、表面を腐食溶解した。腐食後のセラミックスの断面は図4に示す様に粒界間隙 (腐食溝14) のある組織となり、その表面は粒界および一部 AlN 粒が腐食された網目溝構造となっていた。 AlN 粒11は約 $5\mu\text{m}$ 以下で腐食溝14の深さは、表面粒径程度の約 $5\mu\text{m}$ であった。

【0048】次いでこのセラミックスに 1200°C で60分間の酸化処理を行い、図5に示すような粒界間隙のある Al_2O_3 粒12からなる表面を形成させた。酸化層13の厚みは表面粒径程度の約 $5\mu\text{m}$ であった。

【0049】このセラミックスに、銅導体ペーストを 2mm □パターンで印刷し、 $900^\circ\text{C} \times 10$ 分、窒素気流中でメタライズを行った。この銅メタライズに直径 0.8mm の銅線を共晶ハンダでハンダ付けして 90° ビール試験を行った。メタライズ層の密着強度は、従来の Al_2O_3 セラミックスと同等で、 2mm □面積あたり平均 3kg であった。

【0050】比較例として同質の AlN セラミックスに、 $1200^\circ\text{C} \times 60$ 分間の酸化処理を施し、上述と同一のメタライズ処理および 90° ビール試験を行った。密着強度は平均 2kg であった。

【0051】

【実施例2】実施例1にもつぎ表面処理された図5に示す AlN セラミックスを、以下に述べる金属アルコキシ

ド溶液に室温で10分間浸漬した。

【0052】金属アルコキシド溶液は、酸化焼成後によそ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成になるようシリコンアルコレート ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) とアルミニウムアルコレート ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) を水-エチルアルコール溶媒に溶かした溶液である。

【0053】浸漬されているセラミックスを、 $20\text{mm}/\text{min}$ の速度で引き出し、 $1200^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸化処理を施した。表面は図6に示す様に、酸化によって作られた Al_2O_3 粒12の間に金属アルコキシド酸化物15が充填した組織となった。

【0054】この金属アルコキシド酸化物15は、分析の結果約 $60\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ $40\text{wt}\% \text{SiO}_2$ 組成から成るガラスで、粒界および $2 \sim 3\mu\text{m}$ 程度の厚みの膜状にセラミックス表面を被覆していた。

【0055】この表面処理されたセラミックスに、銅導体ペーストを 2mm □パターンで印刷し、 $900^\circ\text{C} \times 10$ 分、窒素気流中でメタライズを行った。この銅メタライズに直径 0.8mm の銅線を共晶ハンダでハンダ付けして 90° ビール試験を行った。メタライズ層の密着強度は 2mm □面積あたりで、 4kg 以上であった。

【0056】比較例として、同質の AlN セラミックスを上記の金属アルコキシド溶液に室温で10分間浸漬した。このセラミックスを、 $20\text{mm}/\text{min}$ の速度で引き出した後、 $1200^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸化処理を施した。

【0057】表面には上述と同一の組成から成る $2 \sim 3\mu\text{m}$ 厚みの膜状ガラスが生成した。この表面処理されたセラミックスに対し、上述と同一のメタライズ処理および 90° ビール試験を行った。密着強度は平均 $3 \sim 4\text{kg}$ であった。

【0058】

【発明の効果】本発明によって AlN 系窒化物セラミックスのメタライズ性が向上し、既存の Al_2O_3 セラミックスに用いられてきたメタライズ技術、方法がそのまま適用できることになる。従ってセラミックス基板として利用した場合に、そこに形成される厚膜や薄膜の密着強度が向上し、電子部品の信頼性を高めるものである。

【0059】その原理は第一に、 AlN 系窒化物セラミックスの表面の粒界を腐食し、その間隙に酸化物を形成することで、投錨効果によるメタライズ層のセラミックス基板に対する機械的結合力を高めたことと、第二に表面に酸化物膜を形成することによってメタライズ層のセラミックス基板に対する化学結合力を向上させたことである。

【0060】本発明では酸化膜の形成には表面酸化および、それと併用で金属アルコキシドの塗布、焼成によって行うことを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) は、表面処理された窒化物セラミックスにメタライズを行ったときの断面構造を示す。

10

20

30

40

50

(b) は、本発明による表面処理窒化物セラミックスとメタライズ層の詳細組織を示す。

(c) は、本発明による表面処理窒化物セラミックスとメタライズ層の詳細組織を示す。

【図2】(a) は、従来の方法により表面処理された窒化物セラミックスにメタライズを行ったときの断面構造を示す。

(b) は、従来法による表面処理窒化物セラミックスとメタライズ層の詳細組織を示す。

【図3】表面処理前のAlNセラミックスの組織を示す。 10

【図4】AlNセラミックスの表面を化学的に腐食させたときの組織を表す。

【図5】AlNセラミックスの表面を化学的に腐食させ、さらに表面を酸化したときの組織で、本発明による表面処理窒化物セラミックスの一例である。

【図6】AlNセラミックスの表面を化学的に腐食させ、*

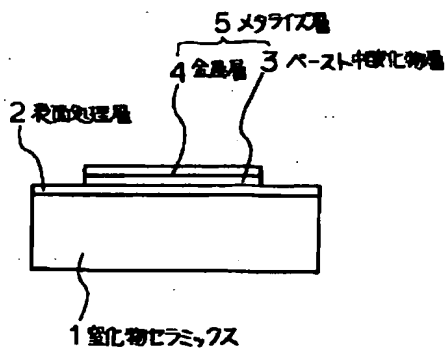
*表面を酸化し、さらに金属アルコキシドによる酸化物被覆の行われた組織を示し、本発明によって形成される組織である。

【符号の説明】

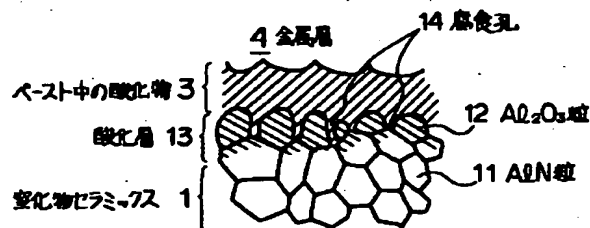
- 1 窒化物セラミックス
- 2 表面処理層
- 3 ペースト中酸化物
- 4 金属層
- 5 メタライズ層
- 11 AlN粒
- 12 Al_2O_3 粒
- 13 酸化層
- 14 腐食孔
- 15 金属アルコキシド酸化物
- 23 酸化層
- 24 酸化シリコン被膜

【図1】

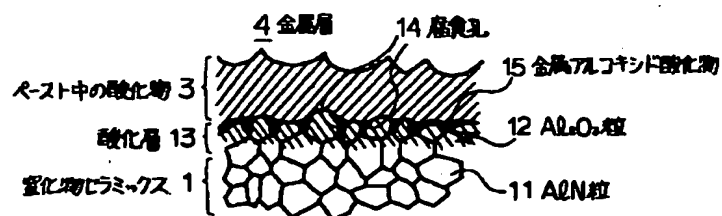
(a)



(b)

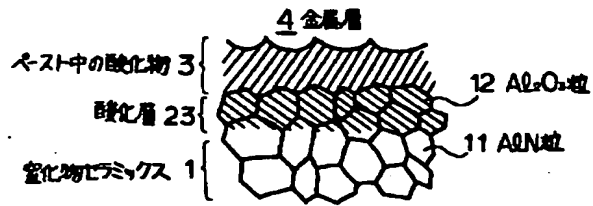


(c)

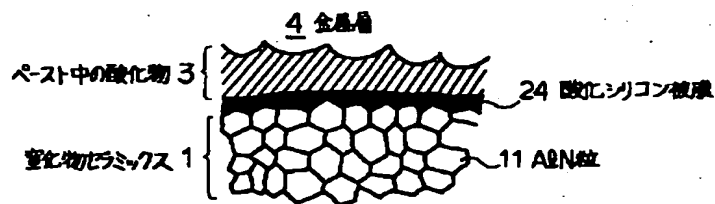


【図2】

(a)

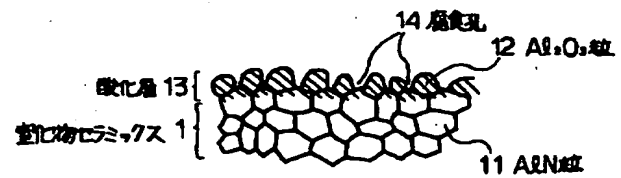


(b)

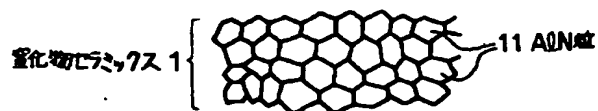


【図3】

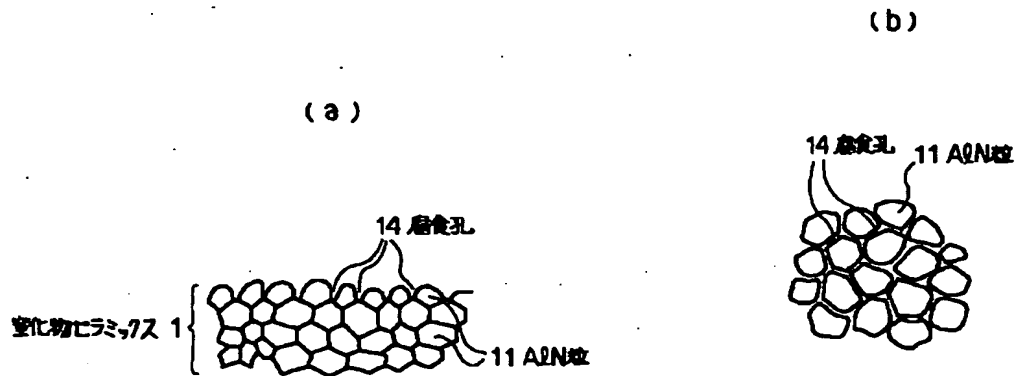
【図5】



【図6】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成4年9月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、表面処理された窒化物セラミックスにメタライズを行ったときの断面構造を示す説明図。

(b)は、本発明による表面処理窒化物セラミックスとメタライズ層の詳細組織を示す説明図。

(c)は、本発明による表面処理窒化物セラミックスとメタライズ層の詳細組織を示す説明図。

【図2】(a)は、従来の方法により表面処理された窒化物セラミックスにメタライズを行ったときの断面構造を示す説明図。

(b)は、従来法による表面処理窒化物セラミックスと

メタライズ層の詳細組織を示す説明図。

【図3】表面処理前のAlNセラミックスの組織を示す説明図。

【図4】AlNセラミックスの表面を化学的に腐食させたときの組織を表す説明図。

【図5】AlNセラミックスの表面を化学的に腐食させ、さらに表面を酸化したときの組織の説明図で、本発明による表面処理窒化物セラミックスの一例である。

【図6】AlNセラミックスの表面を化学的に腐食させ、表面を酸化し、さらに金属アルコキシドによる酸化物被覆の行われた組織を示し、本発明によって形成される組織の説明図である。

【手続補正2】

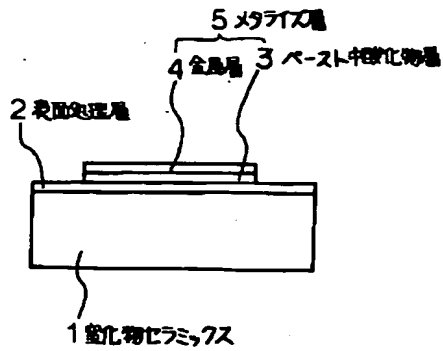
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

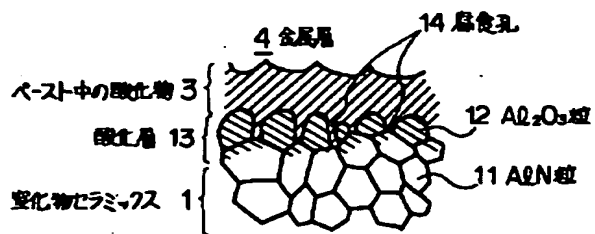
【補正方法】変更

【補正内容】

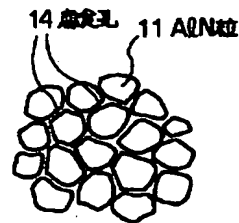
【図1(a)】



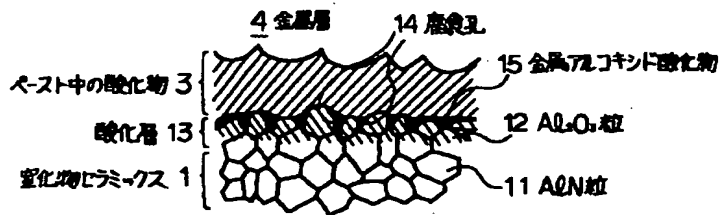
【図1(b)】



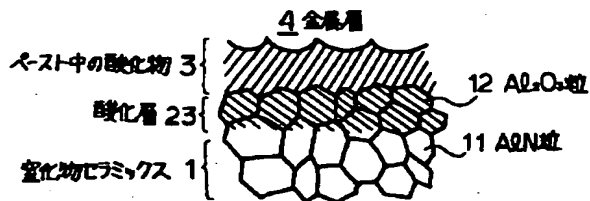
【図4(b)】



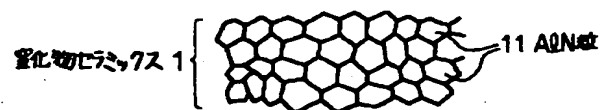
【図1(c)】



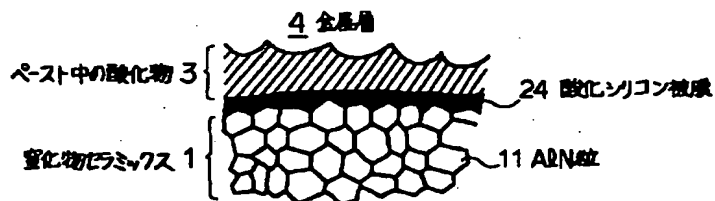
【図2(a)】



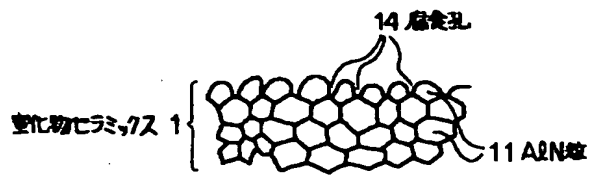
【図3】



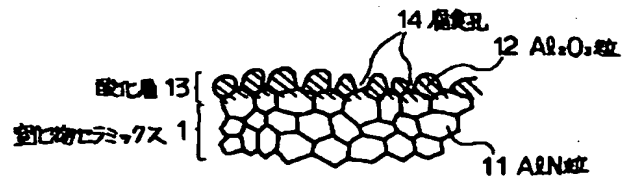
【図2(b)】



【図4(a)】



【図5】



【図6】

